

## Bożenna KAWALEC-PIETRENKO, Piotr RYBARCZYK

e-mail: kawalec@chem.pg.gda.pl

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk

## Badania wstępne kinetyki flotacji jonowej i precypitacyjnej glinu

## Wstęp

Techniki flotacyjne znajdują zastosowanie w oczyszczaniu dużych objętości rozcieńczonych ścieków zawierających np. jony metali. W procesie flotacji jonowej powstaje związek pomiędzy jonami metalu, a przeciwnie naładowanymi jonami substancji powierzchniowo czynnej, pełniącej rolę kolektora. Powstały związek adsorbuje się na powierzchni pęcherzy gazu wznoszących się w kolumnie barbotażowej i wraz z nimi jest wynoszony do piany tworzącej się nad powierzchnią roztworu [Kawalec-Pietrenko i in., 2011].

Flotację precypitacyjną odróżnia od jonowej inny mechanizm przebiegu procesu. W procesie flotacji precypitacyjnej surówką jest zawiesina, zawierająca np. wodorotlenki lub nierozpuszczalne sole metali. W wyniku dodatku kolektora następuje adsorpcja jonów powierzchniowo czynnych na obdarzonych ładunkiem micelach wodorotlenków, co neutralizuje ładunek elektryczny i czyni powierzchnię aglomeratów hydrofobową. Utworzone w ten sposób agregaty mogą ulegać flotacji.

W niniejszej pracy jako obiekt badań wybrano glin. Glin i jego stopy są powszechnie wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w hutnictwie, lotnictwie czy przemyśle samochodowym [Zhang i in., 2009]. Ponadto sole glinu stosowane są jako odczynniki w procesach uzdatniania wody i zachodzi podejrzenie, że jony glinu mogą przedstawiać się do systemów dystrybucji wody pitnej. Skuteczne usuwanie jonów glinu ze strumieni ścieków, głównie przemysłowych, jest zatem konieczne ze względów ekologicznych i ekonomicznych.

## Metodyka badań i obliczeń

Celem badań było określenie wpływu wybranych parametrów procesowych, tj.  $pH$  surówki, stężenia kolektora oraz prędkości przepływu powietrza na przebieg i wynik flotacji jonowej i precypitacyjnej glinu. Robocze stężenie jonów glinu wynosiło  $0,15 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Jako kolektor anionowy stosowano dodecylsulfian sodowy, SDS, a jako kationowy – bromek cetylotrimetyloamoniowy, CTAB.

Badania prowadzono w półperiodycznej barbotażowej kolumnie flotacyjnej [Kawalec-Pietrenko i in., 2011]. Surówkę flotacyjną otrzymano poprzez rozpuszczenie  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 16\text{H}_2\text{O}$  w wodzie destylowanej. Regulacji  $pH$  dokonywano za pomocą roztworów  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lub  $\text{NaOH}$ . Do tak przygotowanych roztworów dodawano świeżo sporządzony roztwór wybranego kolektora.

Jako kryterium efektywności procesu przyjęto wartości końcowego stopnia wyflotowania:

$$R = \frac{c_0 - c_w}{c_0} \quad (1)$$

gdzie:  $c_0$  i  $c_w$  oznaczają stężenia glinu, odpowiednio, w surówce i końcowe w cieczy, tj. po zakończeniu flotacji.

Opisując przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej posłużono się chwilowym stopniem wyflotowania:

$$R_\tau = \frac{c_0 - c_\tau}{c_0} \quad (2)$$

gdzie:  $c_\tau$  jest stężeniem glinu po czasie flotacji  $\tau$ .

Stosunek chwilowego do końcowego stopnia wyflotowania określono jako względny stopień wyflotowania:

$$R_w = \frac{R_\tau}{R} = \frac{c_0 - c_\tau}{c_0 - c_w} \quad (3)$$

Założono, że przebieg flotacji można opisać równaniem analogicznym do równania szybkości reakcji pierwszorzędowej:

$$-\frac{dc}{d\tau} = k(c_\tau - c_w) \quad (4)$$

gdzie:  $k$  jest stałą szybkości flotacji.

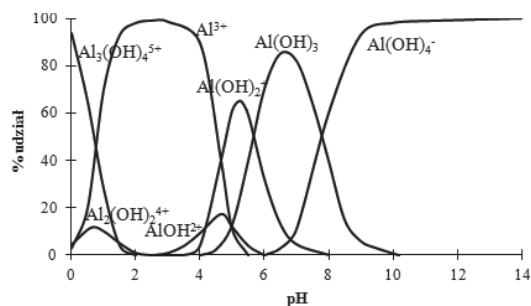
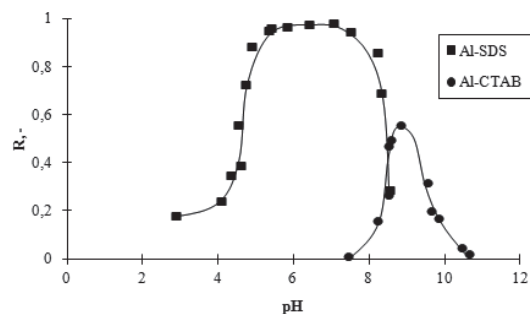
Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu, przyjmując, że  $c = c_0$  dla  $\tau = \tau_0$  oraz  $c = c_\tau$  dla  $\tau = \tau$ , otrzymano:

$$\ln|1 - R_w| = -k\tau \quad (5)$$

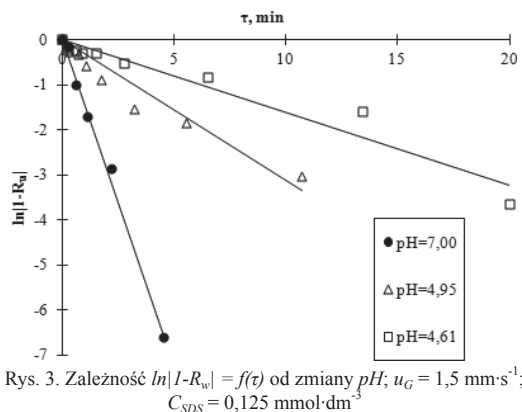
Równaniem (5) posłużono się do analizy przebiegów flotacji jonowej i precypitacyjnej.

## Wyniki badań i dyskusja

Parametrem, który decyduje o mechanizmie przebiegu flotacji jest odczyn surówki. W zależności od  $pH$  glin może występować w roztworze w formie rozpuszczalnych jonów lub jako osad  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Rys. 1). Dla  $pH$  roztworu poniżej 4,5 przeważa flotacja jonowa, głównie  $\text{Al}^{3+}$  (Rys. 2). W zakresie  $pH$  5–8 dominującą formą występowania glinu jest nierozpuszczalny wodorotlenek  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Zatem w wymienionym obszarze  $pH$  zachodzić może flotacja precypitacyjna. Dla wartości  $pH > 8$ , ze wzrostem  $pH$  obserwuje się spadek wartości końcowego stopnia wyflotowania (Rys. 2), dla anionowego SDS. Zjawisko to można tłumaczyć zwiększającym się udziałem anionów glinu, które mogą adsorbować się na powierzchni miceli  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Następuje zmiana ładunku powierzchniowego cząstek osadu i jednocześnie wzrasta rozpuszczalność wodorotlenku glinu, a mechanizm przebiegu flotacji przesuwa się w kierunku flotacji jonowej. Dlatego też w zakresie występowania ujemnie naładowanych form glinu, tj. dla  $pH > 8$ , uzyskano niewysokie wartości końcowego stopnia wyflotowania, tj. poniżej 0,5.

Rys. 1. Formy jonów glinu w zależności od  $pH$  [Panius i in., 2001]Rys. 2. Zależność końcowego stopnia wyflotowania glinu od  $pH$ ;  $u_G = 1,5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $C_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ;  $C_{\text{CTAB}} = 0,11 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 

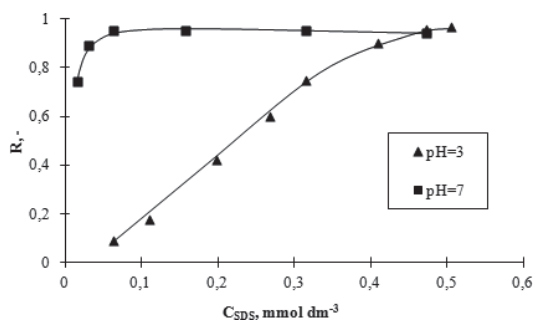
Na rys. 3 przedstawiono wpływ  $pH$  na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej glinu. Zauważono, że  $pH$  ma silny wpływ na przebieg procesu. Stała szybkości przybiera najwyższą wartość dla  $pH$  odpowiadającego przebiegowi procesu zgodnie z mechanizmem flotacji precypitacyjnej. Odpowiada to wartościom  $pH$  leżącym wewnątrz obszaru spłaszczonej części krzywej końcowego stopnia wyflotowania glinu z SDS (Rys. 2), a także obszarowi  $pH$  najmniejszej rozpuszczalności wodorotlenku glinu. We flotacji precypitacyjnej agregaty utworzone



Rys. 3. Zależność  $\ln|I-R_w| = f(\tau)$  od zmiany  $pH$ ;  $u_G = 1,5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $C_{SDS} = 0,125 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$

z miceli  $\text{Al}(\text{OH})_3$  i cząsteczek kolektora zawierają znacznie więcej atomów glinu, niż wynika to ze stechiometrii tworzenia związków typu jon-kolektor we flotacji jonowej. Stąd flotacja precypitacyjna przebiega z większą szybkością i wydajnością niż jonowa.

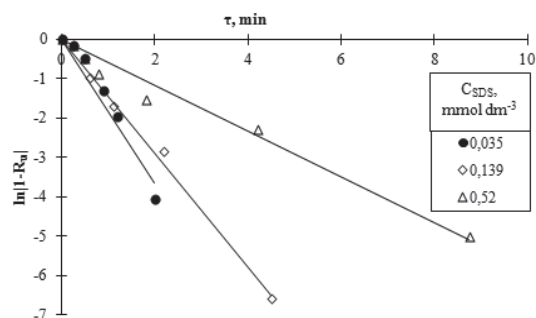
Na rys. 4 przedstawiono zależność końcowego stopnia wyflotowania glinu od stężenia kolektora anionowego. Zauważono, że wzrost stężenia SDS powyżej  $0,05 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , nie wpływa na efektywność flotacji precypitacyjnej ( $pH 7$ ). We flotacji jonowej ( $pH 3$ ), ze wzrostem stężenia SDS wzrastają wartości końcowego stopnia wyflotowania, aż do stężenia  $C_{SDS} = 0,45 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Wynika to ze stechiometrii względem stężenia jonów  $\text{Al}^{3+}$ , która w badanym układzie wynosi  $C_{SDS} : C_{\text{Al}^{3+}} = 3:1$ .



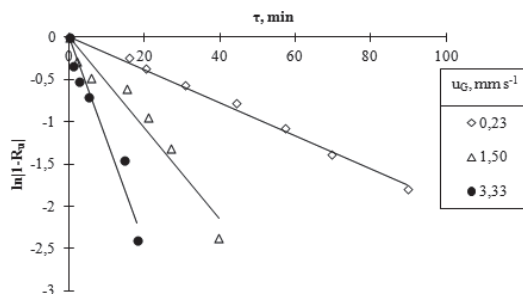
Rys. 4. Zależność końcowego stopnia wyflotowania od stężenia SDS;  $u_G = 1,5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

Wpływ stężenia kolektora anionowego na przebieg flotacji precypitacyjnej przedstawiono na rys. 5. Wzrost stężenia kolektora, w badanym zakresie stężeń, powoduje zmniejszenie nachylenia prostych, opisanych równ. (5), a zatem spadek stałej szybkości flotacji. Można to tłumaczyć rosnącym współzawodnictwem, w zajmowaniu dostępnego miejsca na powierzchni pęcherzy gazu, pomiędzy wolnymi cząsteczkami surfaktantu a agregatami  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – kolektor. Ponieważ przypuszcza się, że adsorpcja cząsteczek substancji powierzchniowo czynnej zachodzi szybciej niż adsorpcja wspomnianych aglomeratów, szybkość flotacji precypitacyjnej glinu zmniejsza się ze wzrostem stężenia kolektora.

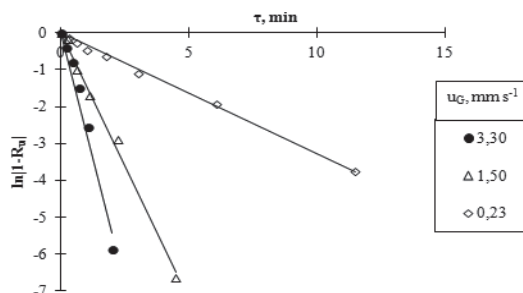
Na rys. 6 i 7 przedstawiono wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji, odpowiednio, jonowej i precypitacyjnej. Dla prędkości przepływu powietrza w zakresie od  $0,23$  do  $3,30 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  stałe szybkości flotacji wzrastają od  $0,016$  do  $0,122 \text{ min}^{-1}$ , w przypadku flotacji jonowej, oraz od  $0,328$  do  $2,721 \text{ min}^{-1}$ , w warunkach flotacji precypitacyjnej. Stała szybkości flotacji jest proporcjonalna do prędkości przepływu



Rys. 5. Zależność  $\ln|I-R_w| = f(\tau)$  od zmiany stężenia SDS;  $pH 7$ ,  $u_G = 1,5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$



Rys. 6. Zależność  $\ln|I-R_w| = f(\tau)$  od zmiany prędkości przepływu powietrza – flotacja jonowa;  $pH 3$ ,  $C_{SDS} = 0,485 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$



Rys. 7. Zależność  $\ln|I-R_w| = f(\tau)$  od zmiany prędkości przepływu powietrza – flotacja precypitacyjna;  $pH 7$ ;  $C_{SDS} = 0,125 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$

powietrza w potęgze ok.  $0,8$  [Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1985]. Pomędzy stałymi szybkości flotacji (współczynniki kierunkowe prostych na rys. 6 i 7) można ustalić zależności prostoliniowe postaci:

$$\ln k = 0,742 \ln u_G - 3,081 \text{ – dla flotacji jonowej}$$

oraz

$$\ln k = 0,794 \ln u_G - 0,051 \text{ – dla flotacji precypitacyjnej.}$$

## Wnioski

Stwierdzono, że flotacja jonów glinu przebiega z najwyższą wydajnością w obszarze  $pH 5\div 8$ , co odpowiada przebiegowi procesu zgodnie z mechanizmem flotacji precypitacyjnej.

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że stężenie kolektora ma znaczący wpływ na efektywność flotacji jonowej. Wysoki stopień wyflotowania jonów  $\text{Al}^{3+}$ , tj. gdy  $R > 0,9$ , możliwy jest dla stechiometrycznych i wyższych stężeń kolektora.

Przebieg omawianych procesów z zadowalającą dokładnością można opisać równaniem analogicznym do równania reakcji chemicznej pierwszego rzędu.

$pH$  surówki decyduje o charakterze flotacji i wpływa na jej szybkość. Najwyższe wartości stałych szybkości uzyskano dla procesów biegnących wg mechanizmu flotacji precypitacyjnej. Stwierdzono, że dla wartości  $pH$  leżących wewnątrz płaskiego obszaru krzywej końcowego stopnia wyflotowania od  $pH$ , stałe szybkości flotacji przyjmują najwyższe wartości.

Flotacja precypitacyjna przebiega z większą szybkością niż jonowa. Wzrost stężenia kolektora powoduje spadek szybkości flotacji precypitacyjnej glinu.

Wzrost prędkości przepływu powietrza powoduje wzrost wartości stałych szybkości flotacji jonowej i precypitacyjnej.

## LITERATURA

- Kawalec-Pietrenko B., Konopacka-Lyskawa D., Rybarczyk P., 2011. Porównanie przebiegów równoległe zachodzących flotacji jonów cynku i miedzi. *Inż. Ap. Chem.*, **50**, nr 5, 50-51
- Kawalec-Pietrenko B., Selecki A., 1985. Investigations of kinetics of removal of trivalent chromium salts from aqueous solutions using ion and precipitate flotation methods. *Sep. Sci. Techn.*, **19**, nr 13-15, 1025-1038. DOI: 10.1080/01496398408058345
- Panias D., Asimidis P., Paspaliaris I., 2001. Solubility of boehmite in concentrated sodium hydroxide solutions: model development and assessment. *Hydrometallurgy*, **59**, nr 1, 15-29. DOI: 10.1016/S0304-386X(00)00146-8
- Zhang J., Klasky M., Letellier B.C., 2009. The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions. *J. Nucl. Mat.*, **384**, 175-189. DOI: 10.1016/j.nuclmat.2008.11.009